

学校编码: 10384

密级_____

学号: B200425026

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

锂硫电池正极复合材料的制备与电化学性能研究

The preparation and electrochemical performance of
cathode composite materials for lithium sulfur battery

王 翀

指导教师姓名: 董 全 峰 教授

郑 明 森 博士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2010 年 11 月

论文答辩日期: 2010 年 11 月

2010 年 11 月

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

化石燃料的过度使用导致了严重的能源危机和环境恶化,发展新能源成为人类无法回避的选择。作为一种清洁、高效的储能/供能装置,化学电源是缓解能源、资源和环境问题的一种重要技术途径,在新能源体系中占据重要地位。上世纪 90 年代锂离子电池问世是化学电源的发展的一个重要里程碑。

本文集中研究锂硫电池及其正极硫/碳复合材料,主要内容如下:

1. 采用不同方法,制备出多种各具形态的硫/导电炭黑复合材料。并用 TG/DTA, XRD, SEM 和 TEM 等方法对复合材料进行了表征,评价了这些材料的电化学性能。重点讨论了硫/碳复合材料的形貌对其电化学性能的影响,总结出高性能硫/碳复合材料所具有的特性。

2. 首次提出液相氧化还原沉淀法制备硫/碳复合材料,并讨论了制备过程中相关参数对产物的影响,优化了制备条件。该方法制备的复合材料硫均匀包覆在导电炭黑表面呈核壳结构,硫层厚度仅为 10 nm。该复合材料在电化学反应中活性物质的利用率高,倍率性能和循环性能优异。

3. 首次提出溶剂交换法制备硫/碳复合材料。该方法制备的复合材料也具有硫包碳的核壳结构,电化学性能与采用氧化还原沉淀法制备的复合材料近似。

4. 考察了多壁碳纳米管、碳气凝胶和石墨烯三种具有特殊形貌和结构的碳材料在硫/碳复合材料中的作用。以 TG/DTA, XRD, SEM 和 TEM 等方法对复合材料进行了表征,评价了这些材料的电化学性能。这些复合材料均具有较高的硫利用效率,较高的比容量和比能量,优秀的倍率性能和循环性能。研究发现,碳材料在复合材料中主要起到提高电子导电能力和构造复合材料形貌两种作用。电导率高、能够提供较大接触面积和刚性、多孔结构的碳材料适宜作为硫碳复合材料的基体材料。

5. 硫正极在充放电中反应历程非常复杂。本文通过研究发现,硫正极在常用的碳酸酯类溶剂中放电容量极低,并丧失循环性能,这可能是由于碳酸酯类溶剂对硫缺乏亲和性造成的。硫电极能够在很多醚类电解质中进行充放电循环,并且其电还原反应还与电解液的量有一定关系。

6. 提出了硫电极电化学反应模型，该模型对现有文献中关于硫还原的机理进行了修正。该模型认为硫的电化学还原通过三个步骤完成，很好地解释了通常情况下硫电极的放电过程。以该模型为基础，假设硫在电化学反应中的各种中间体能够参与电化学反应，还能够很好解释硫电极在一些特殊情况下的放电行为。

关键词： 锂硫电池 正极材料 硫/碳复合材料 电化学性能

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Chemical power sources are the most efficient and most convenient energy storage & supply devices and portable energy supply devices, which are connected energy generation and energy consumption, occupy the important position in the new energy economy. The emergence of merchandise lithium ion battery in the early 90s of last century is a milestone event and opening a new era of development of chemical power.

This work focused on research and development of the cathode materials of lithium sulfur battery:

1. Sulfur/carbon composite is common to be invited as cathode active material in lithium sulfur battery. Some sulfur/carbon composites were prepared by various methods in this work, characterized by TG / DTA, XRD, SEM and TEM, and tested to understand their electrochemical performance. The influence of the morphology of sulfur/carbon composites on their electrochemical performance was fully discussed. The role of carbon and the characteristics of sulfur/carbon composite with high electrochemical performance were concluded.

2. Sulfur/carbon composite prepared by redox method in aqueous solution with core-shell structure shows good electrochemistry of high sulfur utilization, rate capability and recyclability. Moreover, the influence of preparation parameters on products were studied and optimized.

3. The solvent exchange method was also invited to prepare core-shell structural sulfur/carbon composite. This composite has nearly the same electrochemical property with the redox method prepared composite.

4. We employed three peculiar carbon, carbon nano-tubes (CNTs), carbon xerogel and graphene as the host materials for sulfur/carbon composites. These composites were characterized by TG/DTA, XRD and SEM, and their electrochemistries were revealed. All of these composites have high sulfur utilization,

capacity and energy density, rate capability and recyclability during charge/discharge. To summarize, carbon enhanced electron conductivity and structural morphology in the cathode. Carbon with high electron conductivity, large surface area and porous structure is suitable as the base material for sulfur/carbon composite.

5. The reactions of sulfur cathode during the charge and discharge process are very intricate. Based on our study, sulfur cathode has very low discharge capacity and lost its recyclability with carbonate ester electrolytes, that may result by bad affinity between sulfur and carbonate esters. Sulfur cathode can take charge/discharge cycles with many kinds of ether electrolytes. However, the quantity of electrolyte has influence on electrochemical reduction of sulfur cathode with ether electrolytes.

6. We present a discharge model of sulfur cathode which amended the current reduction mechanism of sulfur. The electrochemical reduction of sulfur at common condition has 3 steps in this model and is well described. If poly-sulfides can react electrochemically during the discharge process, the model can explain some specific behaviors of sulfur cathode in the extreme discharge conditions.

Keywords: lithium sulfur battery; cathode material; sulfur/carbon composite; electrochemical performance

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
Table of Contents	IX
第一章 绪论	1
1.1 电池与新能源经济	1
1.1.1 电池 ^[2]	1
1.1.2 新能源经济与储能.....	3
1.2 电池的性能	7
1.2.1 电池的本征参数.....	7
1.2.2 电池的性能表征.....	9
1.3 电池的发展	11
1.4 锂二次电池	13
1.4.2 锂离子电池电解液.....	14
1.4.3 锂离子电池负极材料.....	15
1.4.4 锂离子电池正极材料.....	16
1.4.5 锂离子电池的发展方向.....	18
1.5 锂硫电池	18
1.5.1 硫的物理化学性质 ^[4-5; 152-155]	18
1.5.2 转化反应.....	19
1.5.3 锂硫电池简述.....	20
1.6 本文研究起因和设想	31
参考文献	32
第二章 实验原理和方法	59
2.1 实验所用试剂与材料	59

2.1.1 实验所用试剂清单.....	59
2.1.2 实验所用材料清单.....	62
2.2 材料的表征方法和技术	63
2.2.1 热分析技术 ^[2-4]	63
2.2.2 X-射线粉末衍射技术 ^[5-7]	64
2.2.3 吸脱附法测试比表面和孔结构 ^[8-10]	65
2.2.4 傅立叶变换红外和拉曼光谱技术 ^[11-16]	66
2.2.5 扫描电子显微镜 ^[17-19]	68
2.2.6 透射电子显微镜 ^[20-21]	70
2.3 电化学方法原理与实验	71
2.3.1 实验电池的制备.....	71
2.3.2 恒流充放电测试 ^[22-26]	72
2.3.3 循环伏安法 ^[27-29]	73
2.3.4 电化学交流阻抗谱 ^[30]	74
参考文献	77
第三章 制备方法对复合材料性能的影响	81
3.1 制备硫/导电炭黑复合材料的常规方法	81
3.1.1 高能球磨法.....	81
3.1.2 热复合法.....	82
3.2 湿法制备硫/导电炭黑复合材料	82
3.2.1 氧化还原法制备硫碳复合材料 ^[1]	82
3.2.2 溶剂交换法制备硫碳复合材料 ^[2]	84
3.3 硫/导电炭黑复合正极材料的表征	85
3.3.1 复合材料中各组分含量.....	85
3.3.2 复合材料的形貌.....	87
3.3.3 复合材料的结晶状态.....	91
3.4 S/AC 复合材料的电化学性能	93
3.4.1 常规方法制备的 S/AC 材料的充放电性能.....	93
3.4.2 湿法制备的 S/AC 复合材料的电化学性能.....	94
3.5 制备复合材料实验条件选择与控制	100
3.5.1 氧化还原沉淀法.....	100

3.5.2 溶剂交换法.....	103
3.6 批量制备硫碳复合正极材料的方法	103
3.6.1 热混法制备硫碳复合正极材料.....	104
3.6.2 溶剂交换法制备硫碳复合正极材料.....	104
3.7 本章小结	105
参考文献	106
第四章 碳材料对复合材料性能的影响	109
4.1 碳材料的处理与制备方法	109
4.1.1 碳纳米管的处理方法.....	109
4.1.2 炭凝胶的制备方法 ^[2-4]	109
4.1.3 石墨烯的制备方法 ^[5-7]	110
4.2 硫/碳复合材料的制备方法	110
4.2.1 硫/碳纳米管复合材料的制备 ^[8]	110
4.2.2 硫/碳凝胶复合材料的制备	110
4.2.3 硫/石墨烯复合材料的制备	111
4.3 硫/碳纳米管 (S/CNTs) 复合正极材料	111
4.3.1 CNTs 与 S/CNTs 复合正极材料的表征.....	111
4.3.2 S/CNTs 复合正极材料的电化学性能.....	112
4.3.3 S 负载量对 S/CNTs 复合材料电化学性能的影响.....	116
4.4 硫/碳气凝胶 (S/CX) 复合正极材料	120
4.4.1 CX 与 S/CX 复合材料的表征	120
4.4.2 CX/S 复合材料的电化学性能.....	124
4.5 硫/石墨烯 (S/GN) 复合正极材料.....	126
4.5.2 GN 与 S/GN 复合材料的表征.....	127
4.5.3 S/GN 复合材料的电化学性能	129
4.6 本章小结	131
参考文献	133
第五章 电解液溶剂对硫电化学反应的影响	135
5.1 硫在碳酸酯溶剂中的电化学反应	135
5.1.1 碳酸酯溶剂的物理化学特性.....	135
5.1.2 硫在碳酸酯溶剂中的电化学.....	136

5.2 S 在醚类溶剂中的电化学反应	139
5.2.1 S 电极在富液电池中的反应	139
5.2.2 S 电极在醚类中的反应模型	140
5.3 本章小结	147
参考文献	148
总结与展望	151
作者攻读博士学位期间发表论文及成果	155
致 谢	157

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Table of Contents in Chinese	V
Table of Contents in English	IX
Chapter 1. Introduction.....	1
1.1 Battery and new energy economy.....	1
1.1.1 Battery.....	1
1.1.2 New energy economy and energy storage	3
1.2 The performance of battery	7
1.2.1 The intrinsic parameter of battery	7
1.2.2 The characteristic of battery.....	9
1.3 Evolution of batteries	11
1.4 Secondary lithium ion battery	13
1.4.2 Electrolyte of lithium ion battery	14
1.4.3 Anode materials of lithium ion battery	15
1.4.4 Cathode materials of lithium ion battery	16
1.4.5 The prospect of lithium ion battery.....	18
1.5 Lithium sulfur battery	18
1.5.1 Properties of sulfur.....	18
1.5.2 Conversion reaction.....	19
1.5.3 Introduction of Lithium sulfur battery	20
1.6 Research objectives	31
Reference	32
Chapter 2. Experimental and principle	59

2.1 List of reagents and materials.....	59
2.1.1 List of reagents.....	59
2.1.2 List of materials	62
2.2 Method and technic of charactaristic of materials	63
2.2.1 Thermo analysis	63
2.2.2 X-ray diffraction	64
2.2.3 Porous structure & surface area	65
2.2.4 FT-IR and Raman spectrum	66
2.2.5 Scanning electron microscope	68
2.2.6 Transmission electron microscope.....	70
2.3 Principle and experimental of electrochemistry	71
2.3.1 Preparation of electrochemical cell.....	71
2.3.2 Galvanistatic test of the cell.....	72
2.3.3 Cyclic voltammetry.....	73
2.3.4 Electrochemical impedance spectrum.....	74
Reference	77
 Chapter 3. The influence of preparation method	 81
3.1 The common preparation method of S/C composite	81
3.1.1 High energy ball milling	81
3.1.2 thermo treatment	82
3.2 The preparation of S/C composite in aqueous solution	82
3.2.1 Redox method to prepare S/C composite.....	82
3.2.2 Solvent exchange method to prepare S/C composite.....	84
3.3 The Characteristic of S/Carbon black composite	85
3.3.1 The ratio of the components	85
3.3.2 The morphology of the composites.....	87
3.3.3 The Crystalline of composites	91
3.4 The electrochemical performance of S/AC composite.....	93
3.4.1 The charge/discharge performance of common composites.....	93
3.4.2 The charge/discharge performance of as prepared composites.....	94
3.5 The condition control of preparation of the composites.....	100

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库